

PAT-NO: JP405221621A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05221621 A

TITLE: PRODUCTION OF OXIDATION RESISTANT VAPOR GROWN CARBON

PUBN-DATE: August 31, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
NIIYAMA, MASANORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIKKISO CO LTD	N/A

APPL-NO: JP04025523

APPL-DATE: February 12, 1992

INT-CL (IPC): C01B031/02, D01F009/127 , D01F011/12 , D06M011/68 ,  
D06M011/80

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a producing method of a vapor growth carbon having excellent oxidation resistance, suitable for producing a composite material with a plastics, ceramic, metal, etc., and suitable for using as an electrode material of a Li secondary cell.

CONSTITUTION: A method for producing the subject oxidation resistant vapor growth carbon is characterized by treating a vapor growth carbon fiber with a boron compound and/or a phosphorus compound and then heating the treated fiber.

A preferable composite material with a plastics, a ceramic, a metal, etc., can be produced by using the oxidation resistant vapor growth carbon. When the

carbon is used as an electrode material of a Li secondary electric cell, the method is extremely economical, because deterioration of an electrolytic solution is prevented and the solution can repeatedly be used.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-221621

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C 01 B 31/02 101 A 7003-4G  
D 01 F 9/127 7199-3B  
11/12  
D 06 M 11/68 7199-3B D 06 M 11/00 B  
審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-25523

(71)出願人 000226242

日機装株式会社

東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

(22)出願日 平成4年(1992)2月12日

(72)発明者 新山 正徳

東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機  
装株式会社内

(74)代理人 弁理士 福村 直樹

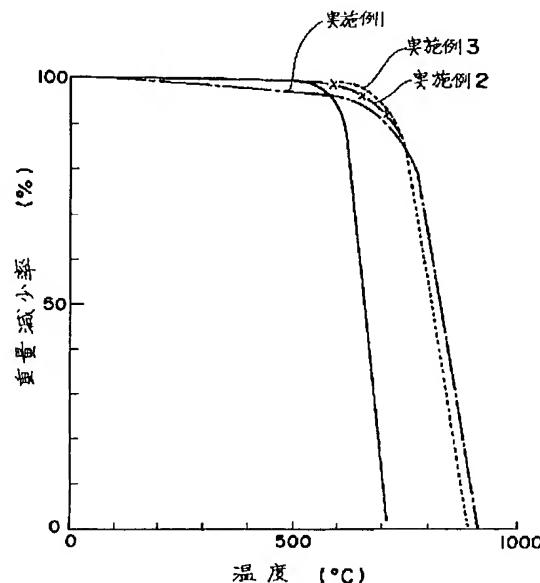
(54)【発明の名称】 耐酸化性気相成長炭素の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、プラスチック、セラミック、金属等との複合材料を製造するのに好適な、また、Li二次電池の電極活物質として使用するのに好適な、優れた耐酸化性気相成長炭素の製造方法を提供することにある。

【構成】 本発明の耐酸化性気相成長炭素の製造方法は、気相成長炭素繊維をホウ素化合物および/またはリン化合物で処理したのち加熱することを特徴とする。

【効果】 本発明によって提供された耐酸化性気相成長炭素を用いることによって、プラスチック、セラミック、金属等との好適な複合材料を製造することができる。また、Li二次電池の電極活物質として用いた場合は、電解液の劣化が防止され、繰り返して使用することができるようになり、大変経済的である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長炭素繊維をホウ素化合物および／またはリン化合物で処理したのち加熱することを特徴とする耐酸化性気相成長炭素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、耐酸化性気相成長炭素の製造方法に関し、さらに詳しくは、原料である気相成長炭素繊維よりもはるかに酸化されにくい安定した耐酸化性気相成長炭素の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】従来から、気相成長炭素繊維とプラスチック、セラミック、金属等とを配合して複合材料を製造することが知られている。しかし、気相成長炭素繊維は、大気中では500°C付近から酸化され始め、600°C付近で急激な重量減少が起こり、耐熱性に問題がある。そこで、不活性ガス中にて、3,000°C近くで気相成長炭素繊維の黒鉛化処理を行ない、耐酸化性を向上させる試みもなされている。しかし、黒鉛化された気相成長炭素繊維は、プラスチック、セラミック、金属等との複合材料を製造する際に、それらとの親和性が悪く、複合材料を作りにくい。

【0003】また、従来より、Li二次電池では、電極活物質として気相成長炭素繊維を用いているが、気相成長炭素繊維の活性のために電解液が劣化しやすく、電池の繰り返し使用回数が少なくなっている。

【0004】本発明は前記課題を解決することを目的にする。即ち、本発明の目的は、プラスチック、セラミック、金属等との複合材料を製造するのに好適な、また、Li二次電池の電極活物質として使用するのに好適な、優れた耐酸化性気相成長炭素の製造方法を提供することである。

## 【0005】

【前記課題を解決するための手段】前記課題を解決するために請求項1に記載の発明は、気相成長炭素繊維をホウ素化合物および／またはリン化合物で処理したのち加熱することを特徴とする耐酸化性気相成長炭素の製造方法である。

## 【0006】以下、この発明をさらに詳しく説明する。

## (1) 気相成長炭素繊維

本発明に使用される気相成長炭素繊維としては、例えば所謂創生微細炭素繊維を挙げることができる。前記創生微細炭素繊維としては、例えば、シード法や、流動法による気相成長炭素繊維等を挙げができる。この気相成長炭素繊維は、例えば、ベンゼン、メタン、一酸化炭素等の炭素化合物と触媒である鉄、ニッケル等を含有する有機遷移金属化合物と、水素等のキャリヤガス中で、800～1300°Cに加熱して熱分解することにより得ることができる。加熱時間は、この気相成長炭素繊維をどのような直径および長さに成長させるかに応じて

決定される。

【0007】前記気相成長炭素繊維は、前記例示の製造方法により得られるものに限定されず、要するに、炭素源となる化合物を遷移金属の触媒作用により浮遊状態で炭素繊維を形成することができる製造方法により得られるものであれば、どのような製造方法により得られるものであってもよい。

【0008】なお、気相成長炭素繊維は、前記のようにして連続生産するとその表面にタール状物質が付着する

10 ことがある。そのような場合には、得られた気相成長炭素繊維を溶剤で洗浄し、あるいは不活性気流中で500～1,000°Cに加熱処理するのが好ましい。この気相成長炭素繊維は、その繊維径が、通常、0.1～2.0μm、好ましくは0.2～1.5μm、特に好ましくは、0.3～1.0μmであり、繊維長は、通常、5～200μm、好ましくは10～100μmである。

【0009】(2) ホウ素化合物およびリン化合物

本発明で使用するホウ素化合物は特に制限がないが、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウムなどのホウ酸塩が好ましい。本発明で使用するリン化合物としては、リン酸、たとえばオルトリリン酸( $H_3PO_4$ )、メタリン酸( $HPO_3$ )、ピロリン酸( $H_4P_2O_7$ )、無水リン酸( $P_2O_5$ )またはリン酸塩としてはリン酸水素2ナトリウム( $Na_2HPO_4$ )、リン酸2水素カリウム( $KH_2PO_4$ )、リン酸水素アンモニウム( $NaH_4H_2PO_4$ )などの水溶液が使用できる。特に、リン酸水溶液の使用が好ましい。ホウ素化合物とリン化合物とは、それぞれ単独で用いてもよいし、同時に用いてもよい。

【0010】(3) 製造方法

30 まず、気相成長炭素繊維を、通常、0.01～2mol/1、好ましくは0.1～2mol/1、特に好ましくは0.5～1.0mol/1のホウ素化合物および／またはリン化合物の水溶液に投入する。ホウ素化合物および／またはリン化合物の水溶液の濃度が0.01mol/1より小さいと、耐酸化性効果が小さく、2mol/1より大きいと後工程の乾燥・加熱で取り扱いが難しい。

【0011】気相成長炭素繊維と前記水溶液との使用比率としては、通常、気相成長炭素繊維1gに対して、水

40 溶液10ml以上とすることができる。水溶液がこれより少ないと十分な搅拌ができない。次いで、これを搅拌混合するのであるが、搅拌装置には特に制限がなく、通常の方法で搅拌すれば良い。このとき、水溶液の温度は、通常、10～100°C、好ましくは10～80°C、特に好ましくは20～60°Cである。水溶液の温度が10°Cより低いと耐酸化性効果が小さくなり、100°Cより高いと水溶液の沸騰により搅拌効果が悪くなる。

【0012】搅拌時間は、通常、10分～24時間であり、好ましくは30分～24時間、さらに好ましくは1時間～24時間である。搅拌時間が10分より短いと耐

酸化性効果が小さく、24時間より長いと生産性が悪くなる。その後、沪過して得られた固体物を、通常、60～150°C、好ましくは80～120°C、さらに好ましくは90～110°Cで乾燥する。乾燥温度が60°Cより低いと未乾燥部分が残り、150°Cより高いと経済性が悪い。乾燥時間は30分～4時間であるが、通常2時間程度である。

【0013】そして、大気中で加熱処理し、余分なホウ素化合物および／またはリン化合物を除去する。その時の加熱温度は、通常、200～1,000°C、時間は、通常、1～30分である。200°C以下では余分な化合物が除去できず、1,000°C以上では結晶構造が変わってしまう。400°C以下で加熱処理する場合は、ホウ素化合物および／またはリン化合物蒸発に伴う重量減少があるため、ホウ素化合物および／またはリン化合物の蒸発が完了するまで十分な時間をかける必要がある。また、800°C以上では酸化に伴う重量減少があるため、不活性ガス中で処理するのが良い。その後、粉碎処理を行ない、耐酸化性気相成長炭素を得る。粉碎は、ポール型のミル等を用いて適宜に行なうことができる。

#### 【0014】

【実施例】次に本発明の実施例を示す。

(実施例1) 10gの気相成長炭素繊維(直径: 0.6～0.8μm、長さ: 10～20μm、日機装(株)製)を0.5mol/lのリン酸水溶液300mlに投入し、20°Cにて1時間攪拌混合した。その後、沪過

し、100°Cで2時間乾燥した。そして、大気中で40°Cで5分加熱処理した。得られた固体物を乳鉢で粉碎した。得られた耐酸化性気相成長炭素について、熱分析の結果を図1に示す。

【0015】(実施例2) 加熱処理の温度を600°Cとした以外は、実施例1と同様に行なった。

【0016】(実施例3) 加熱処理の温度を800°Cとし、不活性ガスとしてN<sub>2</sub>中で加熱処理を行なった以外は、実施例1と同様に行なった。

10 【0017】(比較例1) 実施例1と同じ気相成長炭素繊維につき、本発明の処理を行なわずに、熱分析を行ない、結果を図1に示した。

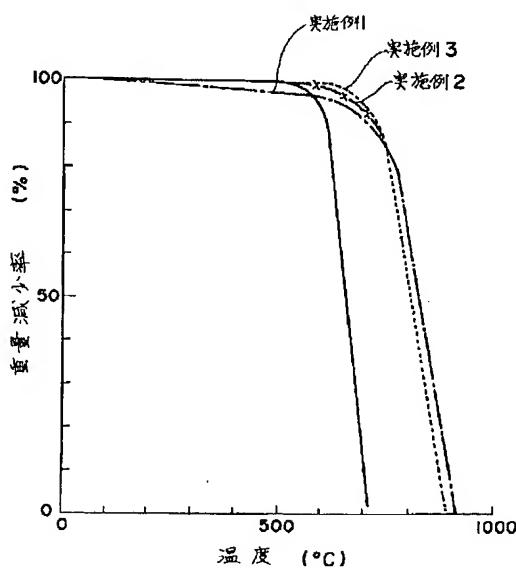
#### 【0018】

【効果】本発明によると、気相成長炭素繊維をホウ素化合物および／またはリン化合物で処理したのち加熱することによって、耐酸化性の大きな耐酸化性気相成長炭素を提供することができる。この耐酸化性気相成長炭素を用いることによって、プラスチック、セラミック、金属等との好適な複合材料を作ることができる。また、Li二次電池の電極活性物質として用いた場合は、電解液の劣化が防止され、繰り返して使用することができるようになり、大変経済的である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本明細書の実施例1～3と比較例1との熱分析の結果をまとめたものである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
D 0 6 M 11/80  
// D 0 6 M 101:40

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所